

DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE SENSORES DE GAS QCM DE ALTA SENSIBILIDAD PARA UNA NARIZ ELECTRÓNICA

Juan Jesús Jiménez Arellano

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

juanjesusjimenez@yahoo.com.mx

Severino Muñoz Aguirre

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

smunoz@fcfm.buap.mx

Juan Castillo Mixcoatl

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

smunoz@fcfm.buap.mx

Georgina Beltrán Pérez

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

smunoz@fcfm.buap.mx

José Lorenzo Muñoz Mata

Universidad Tecnológica de Puebla

jose.munoz@utpuebla.edu.mx

Resumen

Este trabajo presenta el incremento de sensibilidad de sensores de gas del tipo microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) para una nariz electrónica. Se muestra el diseño e implementación del sensor a través de una variante del circuito oscilador de Colpitts para QCM, primero en su modalidad fundamental y luego en la de tercer sobretono, acondicionando la señal de salida en forma digital. El sensor es colocado dentro de una cámara de medición, donde la temperatura y la humedad internas son continuamente monitoreadas. Después de la estabilización de su

línea-base, se hace una serie de aplicación de muestras del componente orgánico volátil a detectar y las variaciones de frecuencia son medidas por un frecuencímetro de alta resolución, cuyos datos son registrados y almacenados a través de una aplicación en LabVIEW. Finalmente se muestran y analizan los resultados obtenidos realizando un comparativo con sensores del mismo tipo, pero de baja frecuencia.

Palabras Claves: Nariz electrónica, QCM en sobretono, sensor de gas.

Abstract

This work presents the increment of sensitivity to gas sensors of the type Quartz Crystal Microbalance (QCM) for an electronic nose. The design and implementation of the sensor is shown through a variant of the Colpitts oscillator circuit for QCM, first for fundamental mode and then for third overtone, conditioning the output signal in digital form. The sensor is placed inside of a measuring chamber where both internal temperature and humidity are continuously monitored. After the stabilization of its baseline, a series of application of samples of the volatile organic component to be detected is performed and the frequency variations are measured by a high-resolution frequency meter, whose data are recorded and stored through an application in LabVIEW. Finally, the results obtained are shown and analyzed performing a comparison with sensors of the same type, but of low frequency.

Keywords: Electronic nose, gas sensor, QCM in overtone.

1. Introducción

Una nariz electrónica es un dispositivo diseñado de manera selectiva para la detección y análisis de componentes orgánicos volátiles cuyo desempeño depende en gran parte del tipo de sensor a utilizar. Entre los sensores más empleados destacan los del tipo QCM debido a su afinidad como sensor microgravimétrico, disponibilidad y bajo costo [Gardner, 1999]. Para este tipo de sensores, el depósito de una película sensible a cierto componente orgánico volátil sobre la superficie de sus electrodos le permite al dispositivo retener una cierta

cantidad de moléculas odorantes, hecho que se manifiesta en cambios en la frecuencia resonante del sensor [Muñoz, 2005]. La ecuación de Sauerbrey (ecuación 1) muestra que la cantidad de masa que pueden retener estos sensores es proporcional al cuadrado de su frecuencia de oscilación [Arnau, 2004].

$$\Delta f = k \frac{\Delta m f_0^2}{A} \quad (1)$$

Donde Δf (Hz) es el cambio en la frecuencia, k (cm²/[g Hz]) es una constante de proporcionalidad, Δm (g) es la masa retenida o agregada, f_0 (Hz) es la frecuencia resonante del QCM y A (cm²) es el área efectiva cubierta por la película sensible sobre el electrodo.

La ecuación 1 expresa que una mayor cantidad de moléculas odorantes retenidas por la película sensible del sensor se ve reflejado en un mayor incremento en los cambios de frecuencia del QCM y por ende un aumento en la sensibilidad del dispositivo. Lo que de inmediato supone depositar películas sensibles con mayor capacidad de retención, hecho que muchas veces no es posible debido a un exceso en la masa sobre el electrodo del QCM imposibilitando así su capacidad de oscilar [Nakamoto, 1996]. Por otro lado, manteniendo la misma cantidad de muestra del componente orgánico volátil en contacto con el sensor y un aumento en la frecuencia oscilante del QCM, implica una mayor respuesta en las variaciones de frecuencia y en consecuencia un aumento significativo en la sensibilidad de la nariz electrónica [Muñoz, 2014], [Nakamoto, 2002], [Stehrer, 2010].

Ante el contexto descrito en los párrafos anteriores, se justifica el propósito del presente trabajo en diseñar e implementar un sensor de gas del tipo QCM para altas frecuencias con la finalidad de ver un incremento significativo en la respuesta del dispositivo ante la presencia de pequeñas muestras de componentes orgánicos volátiles como etanol.

El trabajo de investigación consistió en una revisión acerca de los resonadores de cristal de cuarzo disponible en el mercado por arriba de los 20 MHz, encontrándose para frecuencias desde 30 hasta 200 MHz en modalidad de 3er,

5to y 7mo sobretono. Haciendo referencia a los resultados obtenidos en [Jiménez, 2015], se muestran los criterios de diseño del circuito oscilador para su operación primeramente en 30 MHz tercer sobretono y mediante una simulación en PSpice bajo condiciones ideales, se muestra la funcionalidad de este. Debido a las altas frecuencias que se manejan, fue necesario el diseño de un circuito impreso para optimizar las conexiones entre los componentes y reducir los efectos del ruido. Se implementó físicamente el circuito oscilador realizando los ajustes necesarios para sintonizar los filtros a la frecuencia deseada del cristal bajo operación.

Se describe el procedimiento para la implementación de los QCM, es decir, el proceso para el depósito de la película sensible, la variación en el valor de la frecuencia oscilante antes y después del depósito y el cálculo del espesor de dicha película. Se realizaron las mediciones de respuesta a etanol de los sensores con películas sensibles de diferentes espesores utilizando un frecuencímetro de alta resolución de 1 Hz [Muñoz, 2012]. Los datos obtenidos fueron registrados y almacenados en una computadora para el posterior análisis. Finalmente se realizó una comparación de las respuestas obtenidas con las de sensores del mismo tipo, pero de una frecuencia más baja.

2. Métodos

Para el desarrollo del presente trabajo, se muestran en la figura 1 los elementos esenciales que conforman el sistema de medición de respuesta para sensores de gas del tipo QCM.

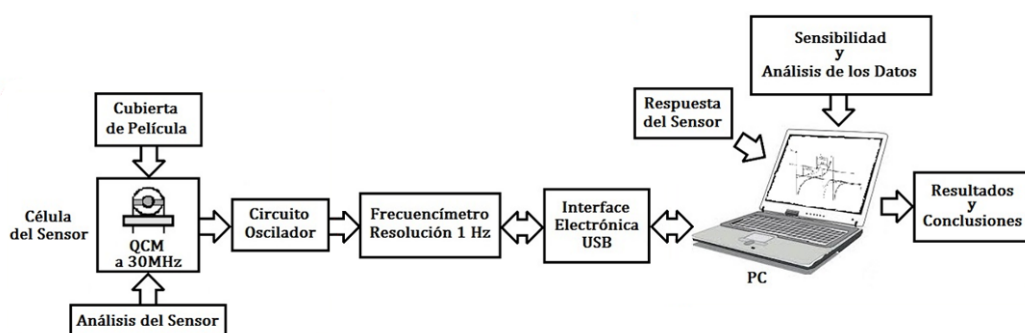


Figura 1 Sistema implementado para medición de respuesta de los QCM.

Diseño del oscilador. Dado que los fabricantes de los cristales de cuarzo ofrecen estos dispositivos en dos modalidades: fundamental para frecuencias por debajo de los 30 MHz y sobretono para frecuencias por arriba de los 30 MHz hasta los 200 MHz. Los cristales fabricados en modalidad de sobretono sí es posible hacerlos oscilar en modo fundamental, pero a la inversa no es posible. El circuito oscilador propuesto para este trabajo es una variante del circuito oscilador de Colpitts para QCM en modo fundamental como se muestra en la figura 2, cuyo análisis fue considerado en [Jiménez, 2015]. Después de proponer el punto de operación Q de $I_{CQ} = 5mA$ y $V_{CQ} = 2.5V$ con una fuente de alimentación para el circuito de $V_{CC} = 5V$, se obtuvieron los valores de las resistencias de polarización para tal punto. Para poder sintonizar este oscilador, el análisis del trabajo anterior dio como resultado que $C_1 = 3.18pF$ y $C_2 = 1.59pF$. Estos valores son teóricos y para evitar ambigüedades se utilizaron dos capacitores variables de 100 pF de tal manera que se fueron ajustando hasta obtener la frecuencia fundamental de 10 MHz y una forma de onda lo más cercana a una senoidal.

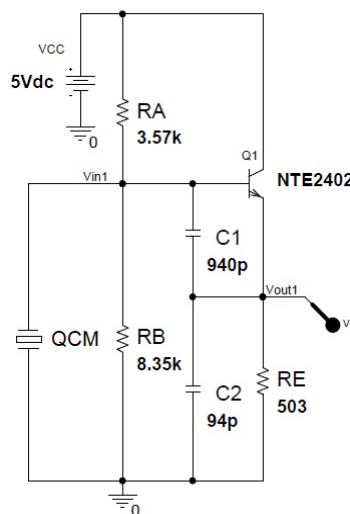


Figura 2 Variación del circuito oscilador de Colpitts para QCM en modo fundamental.

Una vez realizado el análisis para el oscilador en la modalidad de fundamental, se procedió a extender los resultados teóricos a la modalidad de sobretono. Para tal propósito se reconfiguró el circuito de la figura 2 como se muestra en la figura 3. El

punto de operación Q para este circuito se propuso de $I_{CQ} = 10mA$ y $V_{CQ} = 2.5V$ con una fuente de alimentación para el circuito de $V_{CC} = 5V$. Nuevamente, empleando los resultados del análisis hecho en [Jiménez, 2015], se obtuvieron los valores de las resistencias de polarización para tal punto. El circuito de la figura 3 presenta un circuito LC adyacente a la salida del mismo, cuya función es la de un filtro pasa altas para bloquear la frecuencia de oscilación fundamental del cristal y dejar pasar el sobretono. El análisis matemático del filtro muestra como estimar los valores de sus componentes mediante la ecuación 2.

$$f_{bloq} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_{trp}C_{trp}}} \quad (2)$$

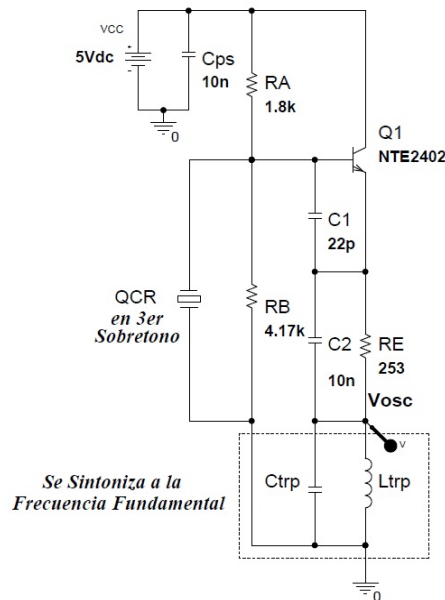


Figura 3 Variante del circuito oscilador de Colpitts para QCM en modo de sobretono.

Si $f_{bloq} = 10MHz$ y $L_{trp} = 5.56\mu H$ es una bobina de valor real, empleando la ecuación 2 resulta que $C_{trp} = 45.56pF$ por lo que en el arreglo experimental se empleó un capacitor variable de 100 pF.

Simulación del oscilador en PSpice. Finalizada la etapa de diseño se realizó una simulación en PSpice del oscilador en modalidad de sobretono debido al interés de manejar las frecuencias altas del cristal. La figura 4 y figura 5 muestran el

diagrama eléctrico del circuito a simular y el resultado de dicha simulación respectivamente. El cristal fue sustituido por su equivalente eléctrico [Arnau, 2004], es decir, por un arreglo en paralelo de circuitos RLC cuyos valores son estimados por algunos fabricantes. De hecho, dichos valores en la simulación se eligieron muy cercanos a los reportados para otras frecuencias en tercer sobretono cercanas a 30 MHz.

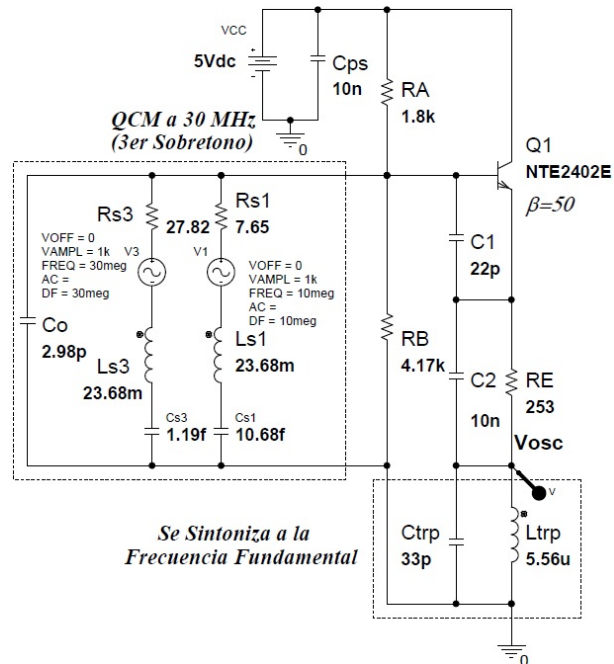


Figura 4 Circuito de simulación en PSpice del oscilador en modalidad de sobretono.

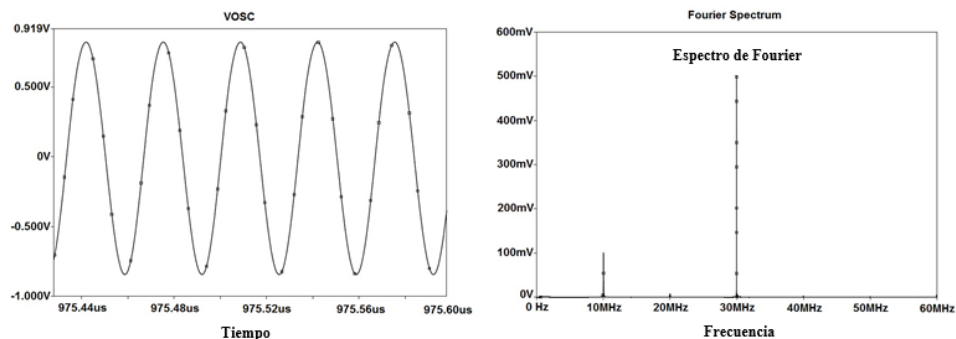


Figura 5 Respuesta de la simulación en PSpice del oscilador y su espectro de Fourier.

En la figura 5 se puede observar el comportamiento del oscilador en la simulación donde la gráfica de la izquierda muestra la señal en el dominio del tiempo cuyo

periodo es aproximadamente de 33 ns y, en la gráfica de la derecha se muestra el espectro de Fourier en el dominio de la frecuencia donde la contribución del tercer sobretono es mucho mayor que la del fundamental.

Implementación del sensor QCM. Para este proceso, se utilizó el método de casting para el depósito de película sensible sobre el electrodo del cristal para ambas caras como lo muestra la figura 6. Para este trabajo se empleó una solución de etil-celulosa disuelta en cloroformo en una proporción de 2 mg/ml.

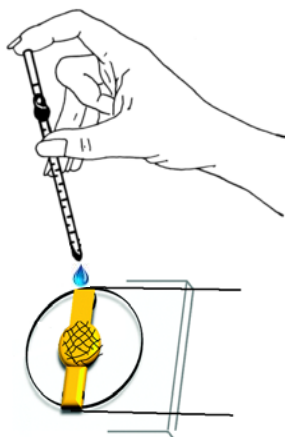


Figura 6 Método de casting para el depósito de película sobre el electrodo del cristal.

Posterior al proceso del depósito de la película sensible, siguió la etapa de la estimación del espesor de dicha película. El proceso es muy simple, primero se quitó el blindaje protector que trae de fabricación el cristal por medio de un corte en la base, después se conectó el dispositivo al oscilador y se midió su frecuencia a través de un frecuencímetro comercial. Luego se hizo el depósito de la película sensible como se describió en el párrafo anterior y se esperó un tiempo razonable para que se adhiriera de una forma más adecuada la película a los electrodos del cristal. Después se midió nuevamente la frecuencia de oscilación del sensor y el resultado que se espera es una frecuencia menor a cuando no tenía película. La diferencia entre estos valores de frecuencia Δf es proporcional al espesor de dicha película como lo indica la ecuación 3.

$$l_{ps} = \frac{\Delta f}{k' \rho_{ec} f_o^2} \quad (3)$$

Donde Δf es el cambio en la frecuencia, $k' = 2/\sqrt{\rho_q \mu_q}$ es una constante que depende de las propiedades intrínsecas del cuarzo, ρ_{ec} es la densidad de masa volumétrica de la etil celulosa y f_o es la frecuencia de oscilación del QCM.

3. Resultados

En la gráfica de la izquierda en la figura 7 se muestra la señal de salida del circuito oscilador cuyos datos fueron leídos desde un osciloscopio Tektronix TDS 3034B donde se puede observar la frecuencia resonante del tercer sobretono aproximadamente a 29.94 MHz. La gráfica de la derecha corresponde al espectro de Fourier calculado en un programa de computadora a partir de los datos obtenidos en el dominio del tiempo donde se pueden observar las contribuciones de las componentes fundamental y de sobretono en múltiplos enteros del fundamental.

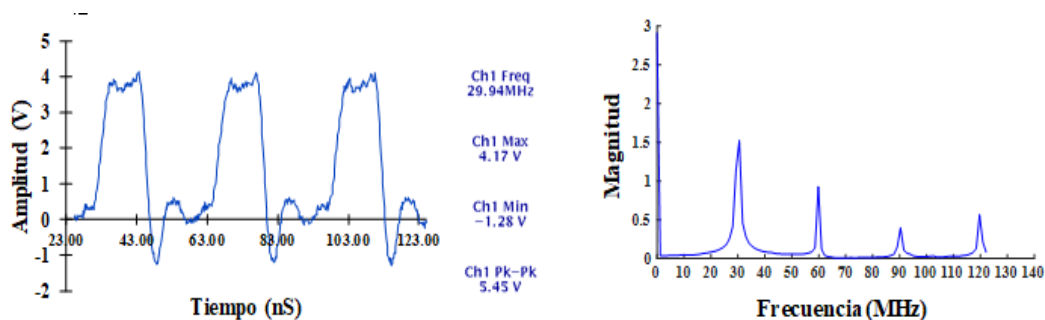


Figura 7 Señal de salida tercer sobretono obtenida y correspondiente espectro de Fourier.

Una vez comprobado el buen funcionamiento del oscilador, se procedió al depósito de la película sensible sobre los electrodos del cristal para 3 sensores mediante la técnica expuesta en la sección anterior. A través de la ecuación 3 se estimó el espesor de dichas películas como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1 Estimación del espesor de la película sensible para 3 QCM.

No.	Frecuencia Sin Película Sensible f_o (MHz)	Frecuencia Con Película Sensible (MHz)	Δf (KHz)	l_{sf} (μm)
1	29.99460	29.81518	179.42	77.30
2	29.99503	29.83746	157.57	67.88
3	29.99432	29.62606	368.26	158.66

Finalmente se utilizó el arreglo experimental de la figura 8 para medir la respuesta del QCM expuesto a etanol. El QCM se colocó dentro de una cámara de medición inmersa en un baño térmico a una temperatura de aproximadamente 25 °C. Las temperaturas y humedades externas e internas a la cámara fueron continuamente monitoreadas, con el propósito de observar que se mantuvieran relativamente constantes durante el proceso de medición. La señal de salida del oscilador se conecta a un canal de un frecuencímetro de 8 canales de alta resolución cuyas lecturas son registradas y almacenadas en una interfaz de usuario gráfica.

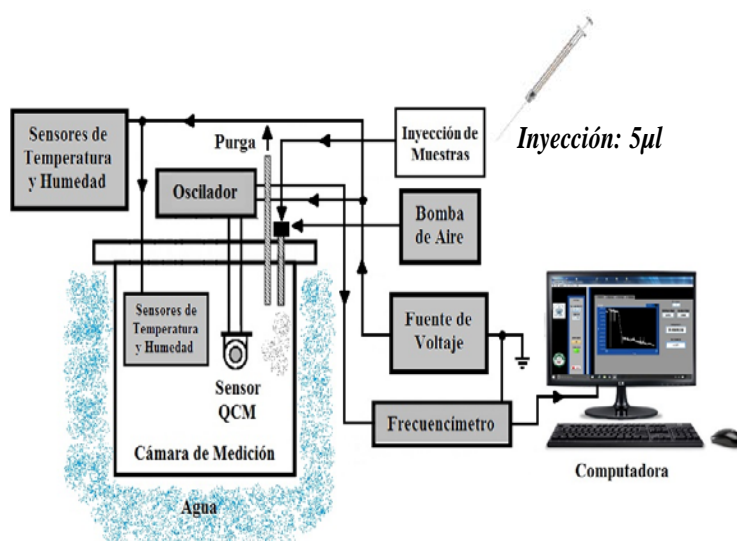


Figura 8 Arreglo experimental para la medición de la respuesta del sensor.

El procedimiento de medición consistió en que una vez inicializada la prueba, esperar el tiempo necesario hasta que lectura de la frecuencia del QCM dentro de la cámara fuera estable, a este comportamiento se le conoce como línea base. Posteriormente se inyectó el componente orgánico volátil, que para este experimento se aplicaron tres muestras de etanol con una concentración de aproximadamente 1625 ppm cada una. Estas pruebas se realizaron con los tres QCM de la tabla 1 que poseen espesores diferentes.

La figura 9 muestra la respuesta Δf del primer QCM cuyo espesor de película sensible fue aproximadamente de 77.30 µm. Las flechas indican el momento donde se aplicaron las muestras de etanol una vez que la respuesta del QCM

alcanzó una nueva línea base. Se observan Δf de aproximadamente 700 Hz por muestra de etanol, lográndose un máximo de respuesta aproximado de 2100 Hz.

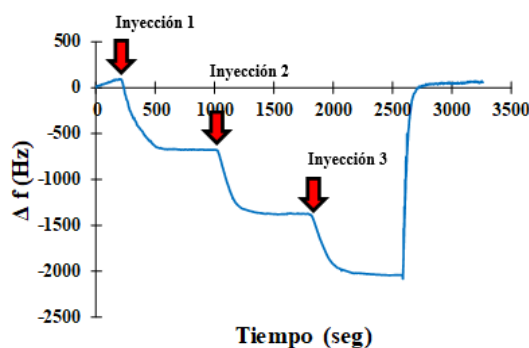


Figura 9 Respuesta obtenida del sensor QCM con un espesor de 77.30 µm.

La figura 10 muestra la respuesta Δf del segundo QCM cuyo espesor de película sensible fue aproximadamente de 67.88 µm. Las flechas indican el momento donde se aplicaron las muestras de etanol una vez que la respuesta del QCM alcanzó una nueva línea base. Se observan Δf de aproximadamente 500 Hz por muestra de etanol, lográndose un máximo de respuesta aproximado de 1500 Hz.

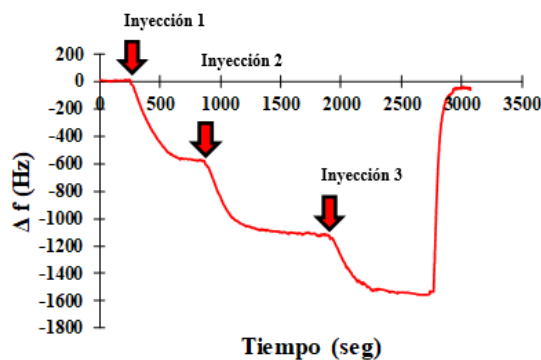


Figura 10 Respuesta obtenida del sensor QCM con un espesor de 67.88 µm.

La figura 11 muestra la respuesta Δf del tercer QCM cuyo espesor de película fue aproximadamente de 158.66 µm. Las flechas indican la aplicación de las muestras de etanol en cada línea base. Se observan Δf de aproximadamente 2100 Hz por muestra de etanol, lográndose un máximo de respuesta aproximado de 6200 Hz.

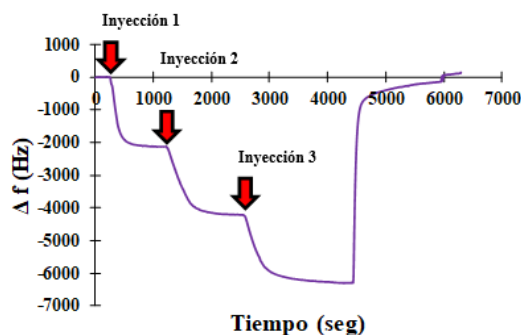


Figura 11 Respuesta obtenida del sensor QCM con un espesor de 158.66 μm .

4. Discusión

Después de realizadas las mediciones correspondientes se procedió a analizar la respuesta en función de la concentración. Se observa un comportamiento lineal para cada una de las respuestas obtenidas como se muestra en la figura 12.

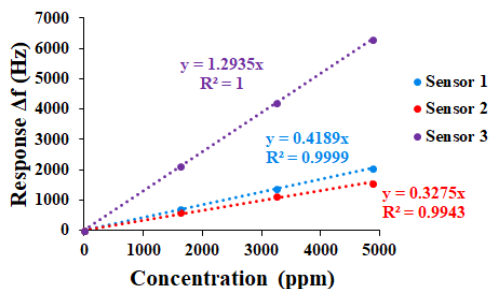


Figura 12 Respuesta en función de la concentración para los sensores analizados.

Como se puede observar, para el sensor 1 se obtuvo un coeficiente de correlación $R^2=0.9999$, el sensor 2 un coeficiente $R^2=0.9943$ y para el sensor 3 un coeficiente $R^2=1$ lo que indica un comportamiento típico para este tipo de sensores. Se puede decir que los resultados obtenidos fueron satisfactorios. Además, se puede asumir que entre mayor sea la pendiente de la recta, mayor es el espesor de la película en el sensor y mayor es su sensibilidad como se define en la ecuación 4.

$$S_{QCM} \equiv \frac{\Delta f}{\Delta c} \quad (4)$$

Donde Δc (ppm) es el cambio en la concentración del componente a detectar, en este caso etanol. Para finalizar se realizó un comparativo con una respuesta de un

sensor del mismo tipo, pero fabricado con un cristal a una frecuencia de 12 MHz en modo fundamental al cual se le sometió a la misma concentración de la muestra de etanol, la figura 13 ilustra este comparativo. Nótese que debido a la baja sensibilidad del QCM a 12 MHz, el decremento en la respuesta del sensor fue menor por lo que se pueden observar fluctuaciones en la misma. Sin embargo, para el QCM de 30 MHz no se observaron las fluctuaciones debido a su alta sensibilidad. Lo que permitirá registrar concentraciones más pequeñas con este tipo de sensor. Lo anterior se puede justificar viendo a través del registro de los datos de ambos sensores en su primera línea base; lo que muestra que existe una fluctuación $\Delta f_{12M} = 2$ (Hz) y $\Delta f_{30M} = 5$ (Hz). A través de la ecuación 4 se calcula el límite de detección (LOD) Δc (ppm) para ambos casos obteniéndose: $\Delta c_{12M} \approx 295$ (ppm) y $\Delta c_{30M} \approx 15$ (ppm), que indica claramente que el QCM de 30 MHz es mucho más sensible que el de 12 MHz pudiendo detectar concentraciones de etanol del orden de 15 ppm.

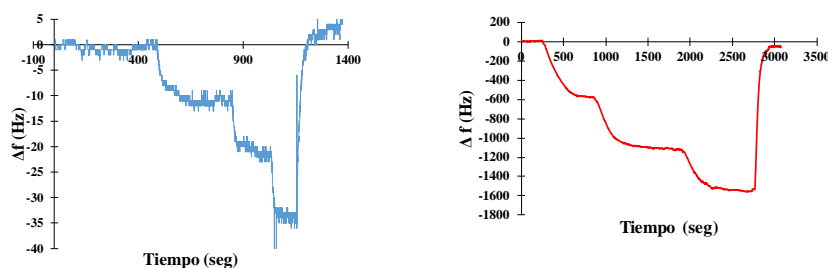


Figura 13 Comparativo entre QCM de baja y alta frecuencia.

5. Conclusiones

- Se ha diseñado e implementado un circuito oscilador de Colpitts para QCM de altas frecuencias en modo de sobretono.
- Se construyeron sensores QCM aplicando películas sensibles de etil celulosa con diferentes espesores.
- Se realizaron las mediciones correspondientes obteniéndose una alta sensibilidad del sensor.
- Se observó en el comparativo que el aumento de la sensibilidad permite medir concentraciones más pequeñas.

- Como trabajo a futuro se plantea construir osciladores y sensores a 40 y 50 MHz para observar su comportamiento a menores concentraciones aplicando películas sensibles más delgadas.

6. Bibliografía y Referencias

- [1] Arnau, A. Piezoelectric Transducers and Applications. Springer-Verlag. Berlin. 1-100, 2004.
- [2] Gardner, J. W., Bartlett, P. N. Electronic Noses: Principles and Applications. Oxford University Press 1-5. Oxford USA, 1999.
- [3] Jiménez-Arellano, J. J., Muñoz-Aguirre, S., Beltrán-Pérez, G., Castillo-Mixcóatl, J., Muñoz-Mata, J. L. Análisis para El Diseño de Circuitos Osciladores de Colpitts con Sensores de Gas QCM. *Pistas Educativas* No.112, 1120-1133. Senie 2015 XI, Noviembre 2015.
- [4] Muñoz-Aguirre, S., López-Casique, A., Alcántara-Iniesta, S., Castillo-Mixcóatl, J., Beltrán-Pérez, G. and Muñoz-Aguirre, N. High-Resolution Gas/Odor Sensors Using High-Frequency Quartz Crystal Microbalance. *Sensors and Materials*, Vol. 26, No. 3, pp. 131–136, 2014.
- [5] Muñoz-Aguirre, S., Nakamoto, T., Moriizumi, T. Study of deposition of gas sensing films on quartz crystal microbalance using an ultrasonic atomizer. *Sensors and Actuators B*. 105, pp. 144-149, 2005.
- [6] Muñoz-Mata, J. L., Muñoz-Aguirre, S., et al. Development and Implementation of a System to Measure The Response of Quartz Crystal Resonator Based Gas Sensor Using a Field Programmable Gate Array. *Measurement Science and Technology* Vol. 35 No. 5 United Kingdom, 2012.
- [7] Stehrer, B. P., Schwödiauer, B. S., Graz, I.M., Pollheimer, P.D., Gruber, H.J. High Frequency QCM Based Sensor System for Sensitive Detection of Dissolved Analytes. *Procedia Engineering* 5, pp. 835-837, 2010.
- [8] Nakamoto, T., Nakamura, K., et al. Study of Oscillator-Circuit Behavior for QCM Gas Sensor. *IEEE Ultrasonics Symposium*, pp. 351-354, 1996.
- [9] Nakamoto, T., Suzuki, Y., Moriizumi, T. Study of VHF-band QCM Gas Sensor. *Sensors and Actuators B* 84, pp.98-105, 2002.